

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
22 septembre 2005 (22.09.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2005/088279 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
G01N 21/64, 21/77

(71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) :
THALES [FR/FR]; 45, rue de Villiers, F-92200 Neuilly
sur Seine (FR). COMMISSARIAT A L'ENERGIE
ATOMIQUE [FR/FR]; Etablissement Public, 31-33, rue
de la Fédération, F-75015 Paris (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2005/050573

(22) Date de dépôt international : 9 février 2005 (09.02.2005)

(72) Inventeurs; et

(25) Langue de dépôt :

français

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : FIOR-
INI-DEBUISCHERT, Céline [FR/FR]; Thales Intel-
lectual Property, 31-33, avenue Aristide Briand, F-94117
Arcueil Cedex (FR). SIMIC, Vesna [FR/FR]; Thales Intel-
lectual Property, 31-33, avenue Aristide Briand, F-94117
Arcueil Cedex (FR). VIGNEAU, Olivier [FR/FR]; Thales
Intellectual Property, 31-33, avenue Aristide Briand,
F-94117 Arcueil Cedex (FR). LE BARNY, Pierre

(26) Langue de publication :

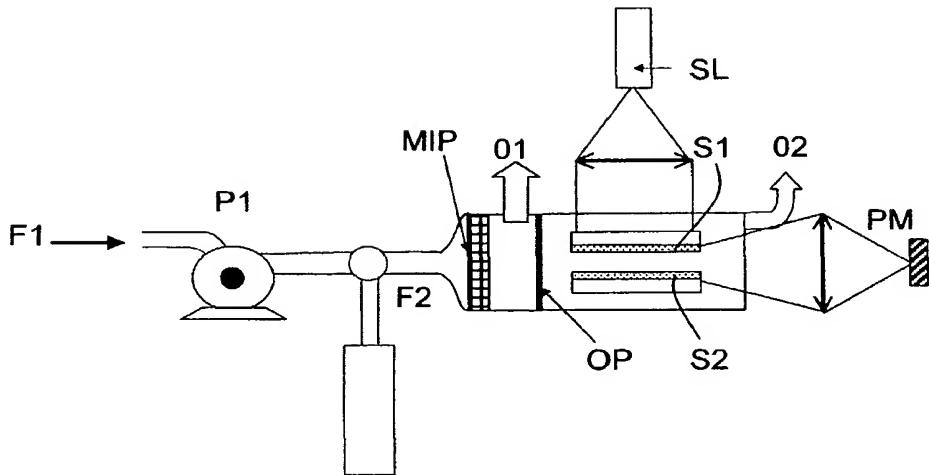
français

(30) Données relatives à la priorité :
04 01395 12 février 2004 (12.02.2004) FR

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: HIGHLY-SELECTIVE TANDEM CHEMICAL SENSOR AND DETECTION METHOD USING SAME

(54) Titre : CAPTEUR CHIMIQUE TANDEM HAUTEMENT SELECTIF ET PROCEDE DE DETECTION UTILISANT CE CAPTEUR



(57) Abstract: The invention relates to a chemical sensor which is intended for the detection of a type of molecule, comprising a fluorescent material that can form a charge-transfer complex with the type of molecule to be detected, and means for measuring the fluorescence variation in the material. The invention is characterised in that it also includes a filter consisting of a polymer material comprising molecular imprint cavities having a geometric and chemical configuration that is defined such as to fix the type of molecule to be detected. The invention also relates to a detection method using the inventive sensor. The invention can be used to detect drug- or explosive-type molecules.

(57) Abrégé : L'invention concerne un capteur chimique destiné à la détection d'un type de molécule comprenant un matériau fluorescent capable de former un complexe à transfert de charge avec le type de molécule à déetecter et des moyens de mesure de la variation de fluorescence dudit matériau, caractérisé en ce qu'il comprend en outre un filtre comportant un matériau polymère comprenant des cavités dites empreintes moléculaires dont la configuration géométrique et chimique est définie de façon à fixer le type de molécule à déetecter. L'invention concerne aussi un procédé de détection utilisant le capteur selon l'invention.

WO 2005/088279 A1



[FR/FR]; Thales Intellectual Property, 31-33, avenue Aristide Briand, F-94117 Arcueil Cedex (FR).

(74) **Mandataires :** ESSELIN, Sophie etc.; Thales Intellectual Property, 31-33, avenue Aristide Briand, F-94117 Arcueil Cedex (FR).

(81) **États désignés** (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) **États désignés** (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— *avec rapport de recherche internationale*

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

CAPTEUR CHIMIQUE TANDEM HAUTEMENT SELECTIF ET PROCEDE DE DETECTION UTILISANT CE CAPTEUR

Le domaine de l'invention est celui des capteurs chimiques et notamment des capteurs capables de détecter des molécules particulièrement dangereuses telles que explosifs, drogues ...

De manière générale un capteur chimique comprend une couche sensible mise en contact avec un transducteur qui traduit le signal chimique généré suite aux interactions entre la couche sensible et le composé à détecter en un signal facilement quantifiable. Un capteur chimique efficace doit donc remplir les deux conditions suivantes : être capable de créer facilement des interactions avec la molécule à détecter et générer un signal aisément observable.

Un très grand nombre de solutions technologiques dans le domaine de la détection de gaz sont aujourd'hui disponibles. Cependant, il n'y a pas encore de système qui allie grande sélectivité, très grande sensibilité et temps de réponse très court pour la détection des gaz dangereux.

Pour ce qui concerne la détection d'explosifs (dérivés nitro aromatiques), il y a principalement quatre types de capteurs qui sont aujourd'hui en cours de mise au point :

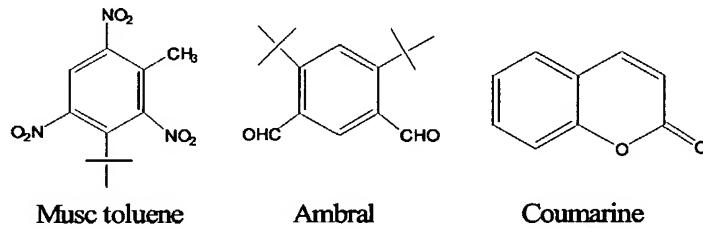
- 20 * Un capteur basé sur des mesures de mobilité d'ions (IMS) qui permet d'identifier les molécules après que celles-ci aient été ionisées et défléchies sous un champ électrique (Ion track's ITEMISER, GE-Interlogix). Les tests montrent que ce capteur est efficace pour des détections de composés ayant une pression de vapeur élevée, mais est inefficace pour détecter le TNT ou le DNT (Singh, S.Singh M., Signal processing, 2003,83,31-55)
- 25 * Un capteur à onde acoustique de surface (Naval research Laboratory, Geo-Centers, Inc. NovaResearch Inc.)
- 30 * Une détection à distance de modification de fluorescence de particules qui préconcentrent les dérivés aromatiques. (Sandia National Laboratories)

Un capteur optique basé sur l'extinction (quenching) de la fluorescence d'un polymère Π conjugué et dédié à la détection de mines antipersonnelles (Nomadics Inc. et MIT) (Brevets Swager T.M. EP 1281744, WO 0216463, EP 1263887). Les auteurs revendent la détection de traces 5 de TNT à des concentrations aussi faibles que quelques ppt (parties par trillion). L'efficacité de la couche sensible résulte de l'effet d'amplification chimique causée par la présence de macromolécules Π conjuguées.

10 Bien que ce type de capteur développé par Nomadics Inc. semble très performant, il apparaît que la sélectivité n'est que partielle puisque a priori de nombreuses molécules de type électron déficient peuvent éteindre (quencher) la fluorescence du polymère et donc conduire à de fausses alarmes.

Dans le cas de molécules d'explosifs, les interférents potentiels peuvent être des parfums, dont certains sont représentés ci-dessous.

15



Le nitrobenzène, sous produit du tabac, peut aussi fausser les détections.

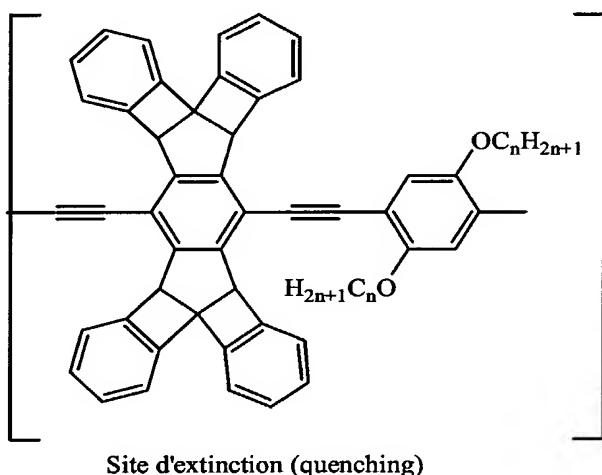
20 C'est pourquoi la présente invention propose un capteur chimique hautement sélectif combinant la détection d'entités moléculaires par une variation de fluorescence et la sélection préalable desdites entités par un filtre chimique à base de matériau à empreintes moléculaires.

Ainsi afin de pallier le manque de sélectivité des capteurs de l'état 25 de l'art, et éviter tout problème de « fausse alarme », l'invention propose un nouveau concept de capteur dans lequel on associe un matériau qui va trier les molécules (filtre) avec un matériau fluorescent qui jouera le rôle de couche sensible.

Il est à noter également que de cette façon, on limite aussi les 30 risques de saturation du polymère sensible suite à l'adsorption de molécules interférentes

Plus précisément l'invention a pour objet un capteur chimique destiné à la détection d'un type de molécule comprenant un matériau fluorescent capable de former un complexe avec le type de molécule à détecter et des moyens de mesure de la variation de fluorescence dudit matériau, caractérisé en ce qu'il comprend en outre un filtre comportant un matériau polymère comprenant des cavités dites à empreintes moléculaires dont la configuration géométrique et chimique est définie de façon à fixer uniquement le type de molécule à détecter.

10 Avantageusement le matériau fluorescent peut-être un polymère ou un ensemble de petites molécules. Le polymère fluorescent peut-être un polymère à chaîne pi-conjuguée, par exemple de type



15

Il peut aussi s'agir d'un polymère à chaînes latérales de type :

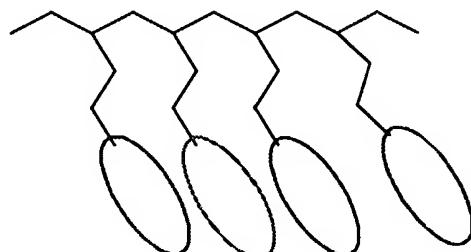
Formule générale :



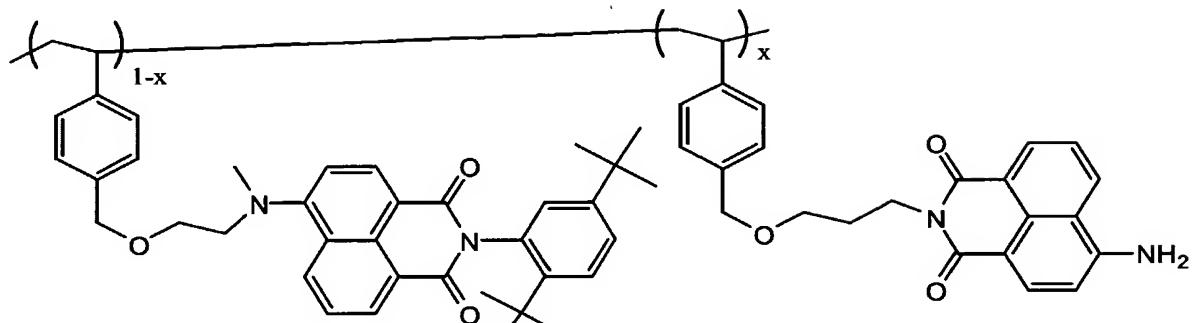
Groupe fluorescent



Site d'extinction

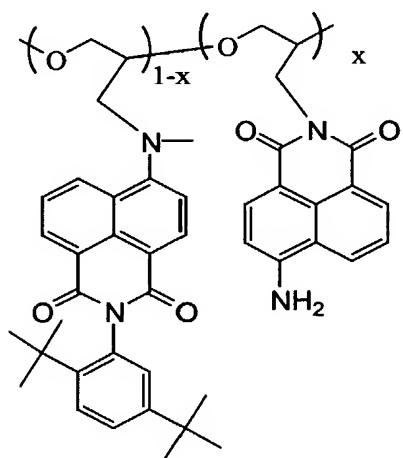
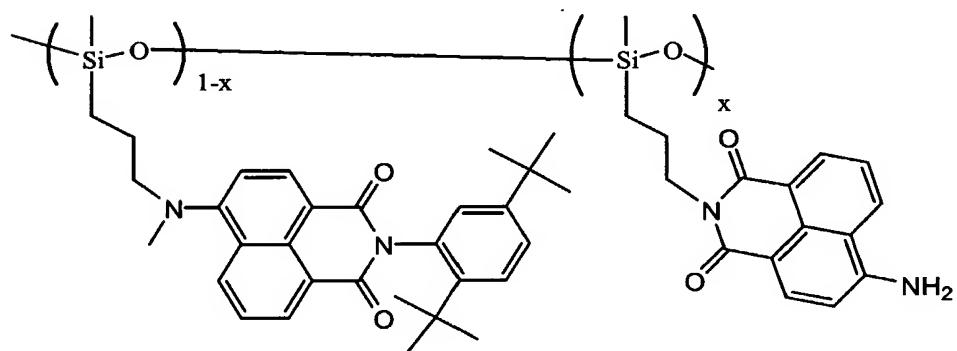


Exemples :



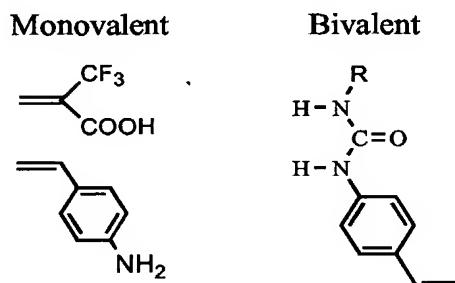
Site d'extinction (quenching)

Chaîne latérale fluorescente



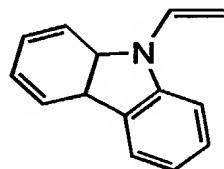
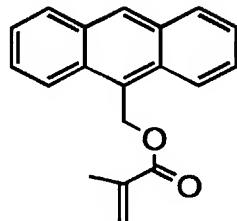
Avec x fraction molaire. On choisira de préférence $x < 0,05$

Avantageusement le matériau polymère comprenant des cavités dites à empreintes moléculaires peut-être obtenu à partir de monomères 5 fonctionnels capables de complexer la molécule à détecter, les interactions pouvant être du type liaison hydrogène,



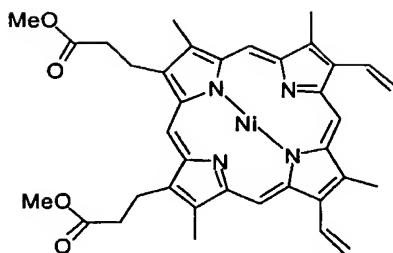
10

ou de type $\pi-\pi$ interactions



15

ou complexes métal-ligand



Dans le capteur selon l'invention le matériau fluorescent peut-être déposé en couche mince à la surface d'au moins un premier substrat.

5 Le matériau polymère comprenant des cavités dites à empreintes moléculaires peut être réalisé à la surface d'une membrane où à la surface de microbilles de manière à réaliser une surface d'échange maximale avec l'extérieur et de façon à permettre également un temps de réponse (temps d'adsorption des molécules à détecter) le plus court possible. Plus
10 précisément il peut être formé à la surface d'une membrane ou à la surface de microbilles maintenues dans un support poreux, positionné perpendiculairement au flux chargé ou positionné parallèlement au flux gazeux et arranger dans une colonne de type colonne chromatographique.

Avantageusement le capteur peut comprendre une pompe pour
15 aspirer un milieu extérieur chargé du type de molécule à détecter.

Il peut également comprendre une source de gaz inerte pouvant être de l'azote, positionné en aval de la pompe pour transporter les molécules à détecter vers le matériau polymère à cavités.

Selon l'invention, le capteur peut aussi comprendre un obturateur
20 amovible permettant de séparer le matériau polymère à cavités du matériau fluorescent.

Les moyens de détection de variation de fluorescence peuvent avantageusement comprendre une source de lumière pour illuminer le matériau fluorescent et des moyens de photodétection pour collecter au
25 moins une partie de la lumière émise par le complexe formé entre le matériau fluorescent et les molécules à détecter, ou pour mesurer la diminution de la lumière émise par le matériau « brut » suite à l'adsorption de la molécule à détecter c'est à dire suite à la formation du complexe.

L'invention a aussi pour objet un procédé de détection chimique d'un type de molécule par un capteur selon l'invention, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- la capture par adsorption selective du type de molécules à détecter par le matériau polymère comprenant des cavités dites à empreintes moléculaires.
- la désorption desdites molécules par un flux gazeux secondaire après capture par le matériau polymère.
- la formation d'un complexe entre le matériau fluorescent et les molécules à détecter par circulation du flux gazeux chargé en molécules à détecter au niveau du matériau fluorescent.
- la mesure de variation de fluorescence entre le matériau fluorescent et le complexe formé.

Avantageusement la capture du type de molécules à détecter peut être effectuée avec une pompe de manière à collecter un flux extérieur au capteur chargé en molécules à détecter.

Selon l'invention, le procédé peut comprendre la fermeture d'un obturateur permettant d'isoler le matériau polymère comprenant des cavités, du matériau fluorescent, lors de l'opération de capture. Il peut alors également comprendre l'ouverture de l'obturateur lors de l'opération de désorption de manière à envoyer le flux secondaire chargé en molécules à détecter en direction du matériau fluorescent.

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui va suivre donnée à titre non limitatif et grâce aux figures annexées parmi lesquelles :

- La figure 1 schématise le processus d'élaboration de matériau à empreintes moléculaires.
- La figure 2 illustre un exemple de capteur chimique selon l'invention.

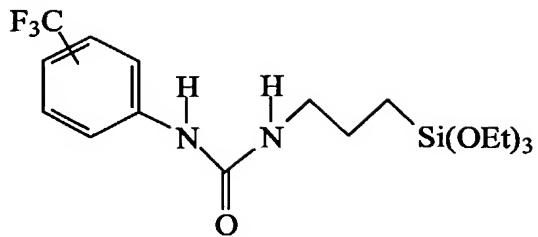
De manière générale le capteur selon l'invention comprend un filtre comprenant un polymère à empreinte moléculaire préparé à partir de la molécule à détecter porté par un support. Le support pourra être constitué soit par une membrane fonctionnalisée soit par un ensemble de microbilles fonctionnalisées.

De manière générale, les polymères dits « à empreintes moléculaires » (Molecularly Imprinted Polymers – MIPs) sont des systèmes biomimétiques robustes permettant de capter sélectivement un type de molécule donnée.

5 Tout comme les récepteurs biologiques, les MIPs bénéficient d'une grande affinité et d'une bonne sélectivité pour des molécules données. A priori, on peut concevoir des MIPs à l'image de toute molécule ou famille de molécules fonctionnelles (« méccano moléculaire ») : ainsi, on peut envisager la synthèse de MIPs « à façon » et plus particulièrement pour des 10 molécules cibles pour lesquelles il n'existe pas d'équivalent biologique.

En raison de leur structure chimique hautement réticulée, les MIPs présentent une très bonne stabilité thermique et chimique. Ils ont d'autre part l'avantage d'être synthétisés à partir de réactifs bas coût. Les MIPs peuvent être de différentes nature : organique, hybride organique-inorganique ou 15 inorganique. Comme résumé sur le schéma illustré en figure 1 et décrit de façon plus détaillée ci-après, le polymère à empreinte moléculaire (MIP) est obtenu par polymérisation, à l'aide d'un amorceur, et en présence d'un agent réticulant d'un ou plusieurs types de monomères polyfonctionnels (mf) en présence d'une molécule dite gabarit (mg) qui peut être soit directement la 20 molécule à détecter, soit un analogue stérique et chimique. Lors d'une première étape dite de « préarrangement », la molécule gabarit développe des interactions avec un ou plusieurs monomères fonctionnels dans un solvant porogène. Lors d'une 2^{ième} étape dite de « polymérisation », l'ajout d'un agent réticulant et d'un amorceur de polymérisation conduit à la 25 formation d'une matrice synthétique renfermant les sites de reconnaissance spécifiquement construits autour de la molécule gabarit. Lors de la 3^{ième} étape dite « d'extraction », la molécule gabarit est éliminée à l'aide d'un solvant adéquat : on obtient finalement une matrice polymère présentant des cavités dites empreintes dont la configuration géométrique et chimique est 30 parfaitement adaptée à la fixation des molécules d'intérêt.

A titre d'exemple, et dans le cas de détection d'explosifs, le MIP pourra être un gel hybride obtenu à partir d'un mélange d'alkoxydes de silicium tels que le tetramethoxysilane et le methyltriméthoxysilane, dont certains pourront être fonctionnalisés par des groupements organiques, par exemple 35 l'alkoxyde suivant :



Le gel hybride MIP pourra ensuite être obtenu par réaction de ces 5 monomères par hydrolyse et polycondensation en présence d'eau et d'éthanol (un catalyseur acide ou basique pouvant par ailleurs être ajouté) et en présence de la molécule dite à imprimer (notamment, le 2,4 DNT, sous produit de la fabrication du TNT possédant une tension de vapeur plus élevée que le TNT).

10 Le capteur chimique selon l'invention présente ainsi une partie amont capable de filtrer sélectivement un type de molécules et une partie aval comportant le matériau fluorescent et par la-même des sites de formation de complexes capables de créer des variations de fluorescence représentatives de la présence voire de la concentration desdites molécules 15 dans l'environnement dans lequel aura été placé le capteur.

Nous allons décrire plus en détails les processus de fluorescence et illustrer les variations de fluorescence dues à la présence de complexe, phénomène physique utilisé dans la présente invention.

De manière générale le transfert d'énergie entre le matériau hôte 20 et la molécule à détecter peut être décrit par le mécanisme suivant :

Le procédé de transfert se fait en quatre étapes :

- 1) Absorption d'un photon d'énergie E_0 par l'hôte
- 2) Relaxation de l'environnement d'une grandeur telle que l'énergie disponible pour une transition radiative de l'hôte est $E_1 < E_0$
- 25 3) Transfert de l'énergie E_1 au complexe dopant/site d'extinction
- 4) Retour à l'état fondamental par un processus non radiatif, ce qui explique la diminution de l'intensité de fluorescence.

Ainsi lorsqu'un faisceau lumineux illumine le matériau fluorescent à la fréquence ν_0 (énergie E_0), la radiation d'énergie E_1 se produit à la fréquence ν_1 .

En présence du complexe matériau fluorescent / molécule à déetecter, une partie de l'énergie E_1 est convertie en chaleur, ce qui entraîne une diminution de l'intensité diffusée par le matériau.

Cette variation de quantité d'énergie à déetecter par les moyens de photodétection est ainsi représentative de la présence de molécules à capter.

Une autre voie de réduction de la fluorescence est d'autre part le transfert d'électron photoinduit qui procède par des phénomènes d'oxydation ou de réduction après excitation de molécules dites Donneur ou Accepteur.

Exemple de capteur et de procédé de détection selon l'invention :

15

La figure 2 illustre cet exemple :

A l'entrée du capteur une pompe P1 alimente le capteur par un flux extérieur F1 d'air ambiant contenant des molécules à déetecter. Typiquement dans le cas de suspicion d'explosif on cherchera à déetecter des traces de 2,4 DNT inhérentes à la présence de TNT.

Une chambre amont est ainsi constituée en fermant l'obturateur Op, de manière à isoler le filtre de la partie aval de détection du capteur, constituée au niveau du matériau fluorescent.

Après un temps de pompage donné (le plus court possible : de toute façon inférieur à qq minutes), la membrane (MIP) a emmagasiné suffisamment de molécules au sein de ses pores pour enclencher l'opération de désorption.

En sortie de la pompe P1 on positionne avantageusement mais non nécessairement une source de gaz inerte typiquement de l'azote, assorti ou non de moyens de chauffage pour générer un flux F2 qui désorbe le matériau à empreintes moléculaires et permet de générer un flux inerte chargé des molécules à déetecter que l'on envoie vers la partie aval du capteur en ouvrant l'obturateur Op. Avantageusement, l'utilisation d'un gaz inerte permet de limiter la dégradation photochimique du polymère fluorescent.

Une ouverture O1 est prévue pour relarguer à l'extérieur du capteur le gaz inerte chargé d'autres impuretés que les molécules que l'on cherche spécifiquement à détecter.

Le flux F2 chargé en molécules à détecter est transporté au 5 niveau des substrats recouverts de matériau fluorescent. Ce dernier peut typiquement être déposé à la surface de deux substrats (S1, S2) orientés parallèlement à la direction du flux F2, de manière à optimiser la surface d'échange entre ledit flux et les sites capables de générer des complexes à transfert de charges au sein du polymère fluorescent.

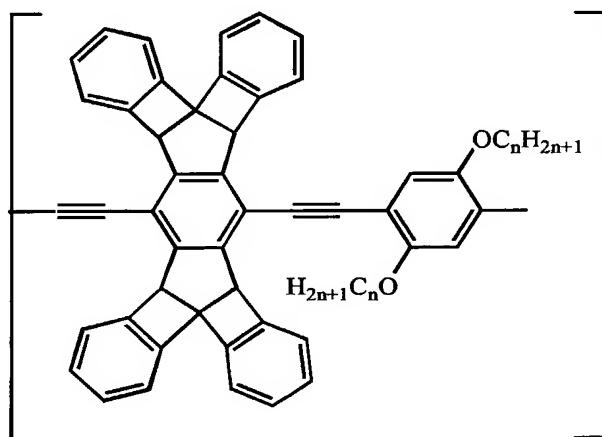
10 Une seconde ouverture O2 est également prévue en partie avalé du capteur pour permettre l'évacuation du flux F2.

Les moyens de mesure comprennent une source de lumière SL de type laser ou diode laser pouvant émettre typiquement autour de 450 nm pour de la détection de molécules de DNT avec les polymères fluorescents 15 précédemment décrits, qui vient irradier l'ensemble des substrats porteur de polymère fluorescent. Un photodétecteur (PM) de type PhotoMultiplicateur ou caméra CCD est placé perpendiculairement à la source de lumière de manière à recueillir une partie du rayonnement diffusé par le polymère chargé de molécules à détecter sans recueillir de lumière incidente 20 directement émise par la source. Typiquement dans le cas de détection de DNT avec les polymères fluorescents précédemment décrits, le photodétecteur peut détecter des longueurs d'ondes centrées sur 530 nm (représentatives des radiations d'énergie E1 explicitées précédemment)

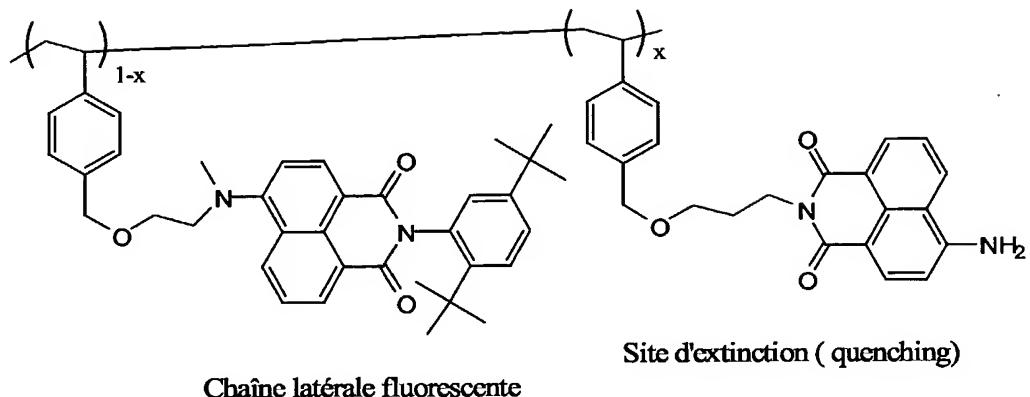
REVENDICATIONS

1. Capteur chimique destiné à la détection d'un type de molécule comprenant un matériau fluorescent capable de former un complexe à transfert de charge avec le type de molécule à détecter et des moyens de mesure de la variation de fluorescence dudit matériau, caractérisé en ce qu'il comprend en outre un filtre comportant un matériau polymère comprenant des cavités dites empreintes moléculaires dont la configuration géométrique et chimique est définie de façon à fixer le type de molécule à détecter.

10 2. Capteur selon la revendication 1, caractérisé en ce que le matériau fluorescent est un polymère à chaîne pi-conjuguée de type

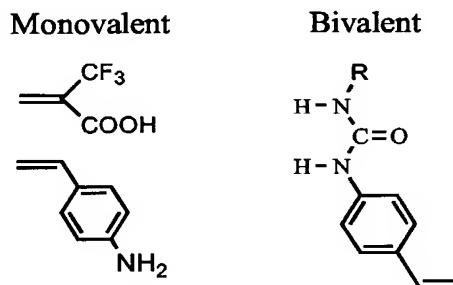


15 3. Capteur selon la revendication 1, caractérisé en ce que le matériau fluorescent est un polymère à chaînes latérales de type :



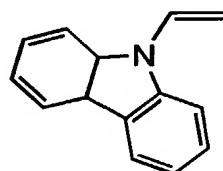
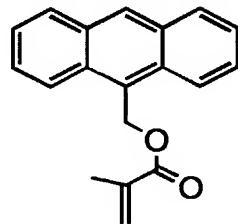
4. Capteur selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le matériau polymère comprenant des cavités dites à empreintes moléculaires est synthétisé à partir de monomères fonctionnels permettant de générer des interactions de type liaison hydrogène

5

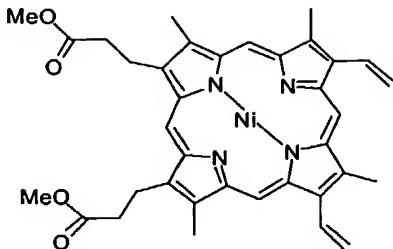


10

ou de type $\pi-\pi$ interactions



ou complexes métal-ligand



5 5. Capteur selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le matériau fluorescent est déposé en couche mince à la surface d'au moins un premier substrat.

10 6. Capteur selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le matériau polymère comprenant des cavités dites à empreintes moléculaires est formé à la surface d'une membrane ou à la surface de microbilles maintenues dans un support poreux, positionné perpendiculaire au flux chargé, ou positionné parallèlement au flux gazeux et arrangé dans une colonne de type colonne chromatographique.

15 7. Capteur selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend une pompe pour aspirer un milieu extérieur chargé du type de molécule à détecter.

20 8. Capteur selon la revendication précédente, caractérisé en ce qu'il comprend une source de gaz inerte pouvant être de l'azote, positionné en aval de la pompe pour transporter les molécules à détecter vers le matériau polymère à cavités.

25 9. Capteur selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend un obturateur amovible permettant de séparer le matériau polymère à cavités du matériau fluorescent.

30 10. Capteur selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les moyens de détection de variation de fluorescence

comprennent une source de lumière pour illuminer le matériau fluorescent et des moyens de photodétection pour collecter au moins une partie de la lumière émise par le complexe formé entre le matériau fluorescent et les molécules à détecter ou en détecter sa diminution suite à la formation du 5 complexe.

11. Procédé de détection chimique d'un type de molécule chimique par un capteur selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu' il comprend les étapes suivantes :

10 - la capture du type de molécules à détecter par le matériau polymère comprenant des cavités dites à empreintes moléculaires.

 - la désorption desdites molécules par un flux gazeux secondaire après capture par le matériau polymère

15 - la formation d'un complexe entre le matériau fluorescent et les molécules à détecter par circulation du flux gazeux chargé en molécules à détecter au niveau du matériau fluorescent

 - la mesure de variation de fluorescence entre le matériau fluorescent et le complexe formé.

20 12. Procédé de détection chimique selon la revendication 11, caractérisé en ce que la capture du type de molécules à détecter est effectuée avec une pompe de manière à collecter un flux primaire extérieur au capteur chargé en molécules à détecter.

25 13. Procédé de détection chimique selon l'une des revendications 11 ou 12, caractérisé en ce qu'il comprend la fermeture d'un obturateur permettant d'isoler le matériau polymère comprenant des cavités, du matériau fluorescent , lors de l'opération de capture.

30 14. Procédé de détection chimique selon la revendication 13, caractérisé en ce qu'il comprend l'ouverture de l'obturateur lors de l'opération de désorption de manière à envoyer le flux secondaire chargé en molécules à détecter en direction du matériau fluorescent.

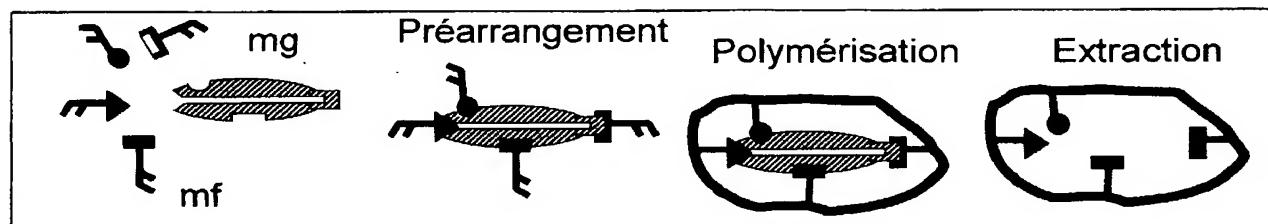


FIG. 1

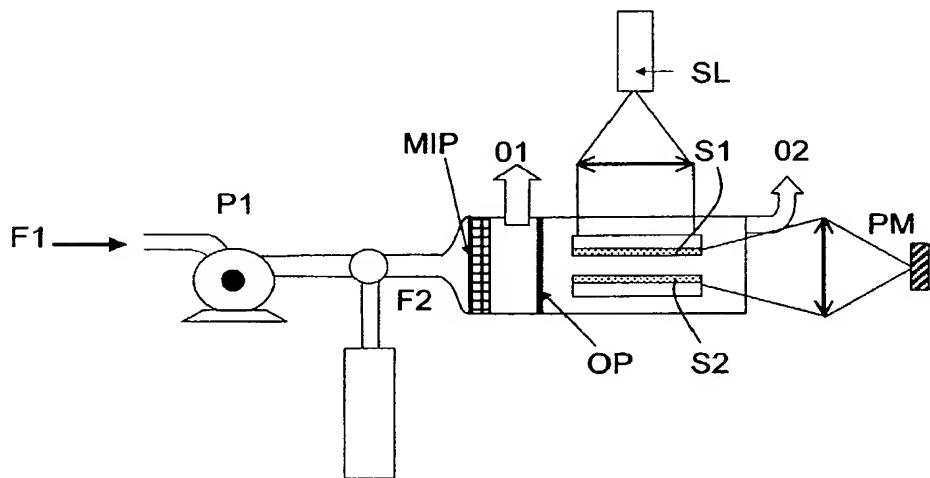


FIG. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/050573

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 G01N21/64 G01N21/77

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 G01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX, EMBASE, MEDLINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>ARNOLD B R ET AL: "PROGRESS IN THE DEVELOPMENT OF MOLECULARLY IMPRINTED POLYMER SENSORS" JOHNS HOPKINS APL TECHNICAL DIGEST, JOHNS HOPKINS UNIVERSITY, APPLIED PHYSICS, US, vol. 20, no. 2, April 1999 (1999-04), pages 190-198, XP008000991 ISSN: 0270-5214 pages 194-196</p> <p>-----</p> <p style="text-align: center;">-/-</p>	1-14

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 May 2005

Date of mailing of the international search report

06/06/2005

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Michalitsch, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/050573

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>YANG ET AL: "Fluorescent Porous Polymer Films as TNT Chemosensors: Electronic and Structural Effects" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, DC, US, vol. 120, no. 46, 1998, pages 11864-11873, XP002111385 ISSN: 0002-7863 abstract figures 1-3; compounds 1-8</p> <p>-----</p>	1-14
Y	<p>WO 03/033575 A (THE JOHNS HOPKINS UNIVERSITY; MURRAY, GEORGE M.) 24 April 2003 (2003-04-24) pages 4-5 paragraphs '0026! - '0036!</p> <p>-----</p>	1-14
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 200056 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A89, AN 2000-593239 XP002316471 "Molecularly imprinted polymer membranes useful for separating structurally similar substances, e.g. enantiomers, and for solid-phase separation" & SE 9 802 911 A (HAUPT K) 29 February 2000 (2000-02-29) abstract</p> <p>-----</p>	1-14
A	<p>SERGEYEVA T A ET AL: "Molecularly imprinted polymer membranes for substance-selective solid-phase extraction from water by surface photo-grafting polymerization" JOURNAL OF CHROMATOGRAPHY, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V. AMSTERDAM, NL, vol. 907, no. 1-2, 12 January 2001 (2001-01-12), pages 89-99, XP004228063 ISSN: 0021-9673 the whole document</p> <p>-----</p>	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP2005/050573

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 03033575	A 24-04-2003	WO 03033575 A1	US 2003113234 A1	24-04-2003
US 2005019302 A1	19-06-2003	US 2005019302 A1	27-01-2005	
SE 9802911	A 29-02-2000	NONE		

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dep. de Internationale No
PCT/EP2005/050573

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 G01N21/64 G01N21/77

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 G01N

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX, EMBASE, MEDLINE

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	<p>ARNOLD B R ET AL: "PROGRESS IN THE DEVELOPMENT OF MOECULARLY IMPRINTED POLYMER SENSORS" JOHNS HOPKINS APL TECHNICAL DIGEST, JOHNS HOPKINS UNIVERSITY, APPLIED PHYSICS, US, vol. 20, no. 2, avril 1999 (1999-04), pages 190-198, XP008000991 ISSN: 0270-5214 pages 194-196</p> <p>-----</p> <p style="text-align: center;">-/-</p>	1-14

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

• Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *&* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
30 mai 2005	06/06/2005
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Fonctionnaire autorisé Michalitsch, R

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
PCT/EP2005/050573

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	<p>YANG ET AL: "Fluorescent Porous Polymer Films as TNT Chemosensors: Electronic and Structural Effects" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, DC, US, vol. 120, no. 46, 1998, pages 11864-11873, XP002111385 ISSN: 0002-7863 abrégé figures 1-3; composés 1-8</p> <p>-----</p>	1-14
Y	<p>WO 03/033575 A (THE JOHNS HOPKINS UNIVERSITY; MURRAY, GEORGE M.) 24 avril 2003 (2003-04-24) pages 4-5 alinéas '0026! - '0036!</p> <p>-----</p>	1-14
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 200056 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A89, AN 2000-593239 XP002316471 "Molecularly imprinted polymer membranes useful for separating structurally similar substances, e.g. enantiomers, and for solid-phase separation" & SE 9 802 911 A (HAUPT K) 29 février 2000 (2000-02-29) abrégé</p> <p>-----</p>	1-14
A	<p>SERGEYEVA T A ET AL: "Molecularly imprinted polymer membranes for substance-selective solid-phase extraction from water by surface photo-grafting polymerization" JOURNAL OF CHROMATOGRAPHY, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V. AMSTERDAM, NL, vol. 907, no. 1-2, 12 janvier 2001 (2001-01-12), pages 89-99, XP004228063 ISSN: 0021-9673 le document en entier</p> <p>-----</p>	1-14

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No
PCT/EP2005/050573

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 03033575 A	24-04-2003	WO 03033575 A1 US 2003113234 A1 US 2005019302 A1	24-04-2003 19-06-2003 27-01-2005
SE 9802911 A	29-02-2000	AUCUN	